

## Preparation of nuclei for anatase pigments

Patent number: JP5246717  
Publication date: 1993-09-24  
Inventor: JIYON ROBU; AIAN JIYOOJI DOBUSON  
Applicant: TIOXIDE GROUP SERVICES LTD  
Classification:  
- international: C01G23/00; C01G23/053  
- european: C01G23/053D2; C09C1/36D  
Application number: JP19910205242 19910815  
Priority number(s): GB19900018034 19900816

[View INPADOC patent family](#)

---

Also Published : EP0474357 (A1);US5147629 (A1);GB2247009 (A);FI913864 (A);EP0474357 (B1);EP0474357 (A1);US5147629 (A1);GB2247009 (A);FI913864 (A);EP0474357 (B1);FI100519B (B)

---

Abstract not available for JP5246717

Abstract of corresponding document: **EP0474357**

A process for the production of a suspension of nuclei has been developed in which an aqueous mixture of titanium tetrachloride, aluminium ions and hydroxyl ions is cured at a temperature of from 50 DEG to the boiling point. The pH of the suspension before or after curing has a value of from 6.5 to 10.5. The aqueous mixture is prepared by mixing a solution of titanium tetrachloride with a solution of a base, e.g. sodium hydroxide and aluminium hydroxide. When used to nucleate hydrolysis in the "sulphate" process a large crystal size anatase pigment is produced.

---

Claims of corresponding document: **EP0474357**

1. A process for the production of a nuclei suspension of titanium oxide and containing aluminium ions characterised in that an aqueous mixture of titanium tetrachloride, aluminium ions and hydroxyl ions is formed, the mixture is cured at a temperature in the range 50 DEG C to the boiling point of the mixture, and the mixture is cooled, and, if necessary, the pH of the mixture is adjusted to a value within the range 6.5 and 10.5.
2. A process according to claim 1 characterised in that the aqueous mixture is prepared by mixing a solution of titanium tetrachloride with a solution of a base and aluminium hydroxide.
3. A process according to claim 2 characterised in that the solution of titanium tetrachloride is an aqueous solution containing from 700 to 1500 grams per litre of  $\text{TiCl}_4$ .
4. A process according to claim 2 characterised in that the solution of a base and aluminium hydroxide is an aqueous solution prepared by dissolving an aluminium compound in an aqueous solution of a base containing hydroxyl ions.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-246717

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 G 23/00	Z			
23/053				

審査請求 未請求 請求項の数26(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-205242

(22)出願日 平成3年(1991)8月15日

(31)優先権主張番号 9 0 1 8 0 3 4 0

(32)優先日 1990年8月16日

(33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 591143168  
チオクサイド グループ サービスズ  
リミテッド  
イギリス国 ダブリュ 14, 0 キューエル  
ロンドン, ハンマースミス ロード  
137-143, チオクサイド ハウス

(72)発明者 ジョン ロブ  
イギリス国クリーブランド, ストックトン  
オン ティーズ, フェアフィールド パ  
ーク, ウィンボール ロード 61

(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 核懸濁物の製造方法

(57)【要約】

【目的】 硫酸塩法による二酸化チタンの製造で、改良された顔料性を持つアナターゼ二酸化チタンを生ずることができる核懸濁物の製造方法。

【構成】 四塩化チタン、アルミニウムイオン、及びヒドロキシルイオンの水性混合物を形成し、その混合物を50℃から混合物の沸点までの温度で硬化し、混合物を冷却し、もし必要ならば、混合物のpHを6.5～10.5の範囲の値に調節することからなる核懸濁物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 四塩化チタン、アルミニウムイオン、及びヒドロキシルイオンの水性混合物を形成し、その混合物を50℃から混合物の沸点までの温度で硬化し、混合物を冷却し、もし必要ならば、混合物のpHを6.5～10.5の範囲の値に調節することからなる核懸濁物の製造方法。

【請求項2】 水性混合物を、四塩化炭素の溶液と、塩基及び水酸化アルミニウムの溶液と混合することにより製造する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 四塩化チタンの溶液が、700～1500g/lのTiCl<sub>4</sub>を含有する水溶液である請求項2に記載の方法。

【請求項4】 水溶液が900～1000g/lのTiCl<sub>4</sub>を含有する請求項3に記載の方法。

【請求項5】 塩基と水酸化アルミニウムとの溶液が、ヒドロキシルイオンを含有する塩基の水溶液にアルミニウム化合物を溶解することにより製造された水溶液である請求項2に記載の方法。

【請求項6】 塩基がアルカリ金属水酸化物である請求項5に記載の方法。

【請求項7】 塩基と水酸化アルミニウムとの水溶液が、水酸化ナトリウムの水溶液に無水状の水酸化アルミニウムを、重量に基づいてNa<sub>2</sub>O：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が3：1～9：1の範囲にあるような量で溶解することにより製造される請求項5又は6に記載の方法。

【請求項8】 塩基と水酸化アルミニウムとの水溶液が、酸化物Na<sub>2</sub>O及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として表して溶液1リットル当たり合計重量が40～60gの水酸化ナトリウムと水酸化アルミニウムを含有する請求項5～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】 形成後、硬化前の水性混合物が少なくとも2のpHを有する請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】 pHが少なくとも3.5である請求項9に記載の方法。

【請求項11】 硬化前の水性混合物に、6.5～10.5の範囲の値にpHを上昇させる量の塩基を添加する請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】 製造後で硬化前の水性混合物が70℃より低い温度を有する請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】 温度が50℃より低い請求項12に記載の方法。

【請求項14】 水性混合物が、50℃からその水性混合物の沸点までの硬化温度に少なくとも15分間維持することにより硬化される請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】 硬化温度が70℃～90℃である請求項14に記載の方法。

【請求項16】 水性混合物の温度を、ゆっくりした速度で硬化温度へ上昇させる請求項14～15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】 温度を上昇させる速度が0.5～2℃/分である請求項16に記載の方法。

【請求項18】 速度が0.75～1.25℃/分である請求項17に記載の方法。

【請求項19】 得られた核の硬化水性分散物が水で急冷することにより冷却される請求項1～18のいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】 硫酸チタニルの水溶液を形成し、前記溶液を請求項1～19のいずれか1項に記載の方法により製造された核分散物の存在下で加熱し、水和アナターゼ二酸化チタンを沈殿させ、前記沈殿させた水和アナターゼ二酸化チタンを焼し、顔料状のアナターゼ二酸化チタンを生成させることからなるアナターゼ二酸化チタン顔料の製造方法。

【請求項21】 核分散物の量が、硫酸チタニルの溶液の二酸化チタン含有量に基づいてTiO<sub>2</sub>として0.2%～10%の範囲の核を与えるような量である請求項20に記載の方法。

【請求項22】 核の量が6%までである請求項21に記載の方法。

【請求項23】 少なくとも90重量%のアナターゼ二酸化チタンの粒子が0.20～0.30μmの範囲の結晶粒径及び1.31～1.35の標準偏差を有するアナターゼ二酸化チタン。

【請求項24】 実施例に記載したのと実質的に同じ請求項1に記載の核懸濁物の製造方法。

【請求項25】 実施例に記載したのと実質的に同じ請求項20に記載のアナターゼ二酸化チタンの製造方法。

【請求項26】 請求項20～22及び25のいずれか1項に記載の方法により製造されたアナターゼ二酸化チタン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、製造方法、特に核懸濁物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】所謂「硫酸塩法」による二酸化チタン顔料の製造は、二種類の顔料、アナターゼ二酸化チタンと、一層価値のある技術的に重要なルチル二酸化チタンを生成する充分確立されたものになってきている。ルチル二酸化チタンの顔料としての性質は、その顔料を好ましいものになっているが、アナターゼは或る用途で重要な一層大きな白色度及び明るさを有する。従って、もしアナターゼ二酸化チタンを少なくとも幾らか改良された顔料性をもって製造できるならば、有利なものになるであろう。

【0003】硫酸塩法では、濃硫酸でチタン含有鉱を消化し、得られた消化滓を弱酸又は水に溶解し、硫酸チタニル溶液を生成させる。この溶液を最終的に核の存在下

で加水分解して水和物二酸化チタンを沈澱させ、それを  
か焼して選択した生成物を生成させる。核の特定の形、  
特に核懸濁物の製造方法は、最終的に生成される二酸化  
チタン顔料の形態に影響を与える重要なものである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、硫酸塩法で用  
いた時、改良されたアナターゼ二酸化チタン顔料を生ず  
る核懸濁物の製造方法に関する。本発明によれば、核懸  
濁物の製造方法は、四塩化チタン、アルミニウムイオ  
ン、及びヒドロキシリイオンの水性混合物を形成し、そ  
の混合物を50℃から混合物の沸点までの温度で硬化し、  
混合物を冷却し、もし必要ならば、混合物のpHを6.5  
～10.5の範囲の値に調節することからなる。

【0005】また本発明によれば、アナターゼ二酸化チ  
タン顔料の製造方法は、硫酸チタニルの水溶液を形成  
し、その溶液をすぐ前のパラグラフに記載の方法により  
製造された核懸濁物の存在下で加熱して水和アナターゼ  
二酸化チタンを沈澱させ、沈澱した水和アナターゼ二酸  
化チタンをか焼して顔料状アナターゼ二酸化チタンを生  
成させることからなる。

【0006】二酸化チタン顔料の製造で、本発明の方法  
により製造された核を用いると、現在硫酸塩法で製造さ  
れているものより大きな粒径を持ち、この大きな粒径に  
伴って増大した屈折率の如き改良された性質を有するア  
ナターゼ二酸化チタンを生ずる。本発明の生成物は、ア  
ナターゼ型の $TiO_2$ を少なくとも90重量%、好ましくは  
少なくとも95重量%有する。

【0007】一般的に言って、核懸濁物は四塩化チタン  
の水溶液とアルミニウムイオン及びヒドロキシリイオン  
の源とを混合し、次に50℃からその混合溶液の沸点まで  
の温度で硬化することにより得られる。通常四塩化チタ  
ンの溶液を、塩基と水酸化アルミニウムの溶液と混合す  
る。

【0008】四塩化チタンの水溶液は、適当な方法によ  
って製造することができるが、精製された四塩化チタン  
から製造されているか、又は鉄、マンガン、バナジウ  
ム、クロム等の酸化物の如き着色酸化物を有する金属不  
純物を比較的含まない四塩化チタンを生ずる薬品から製  
造されるのが好ましい。一般的に言って四塩化チタンの  
水溶液は、無水四塩化チタンと冷水との混合物を形成し、そ  
の混合物の温度を、チタン化合物の沈澱が熱加水分解に  
より起きる温度より低く維持することにより製造され  
る。通常温度は約70℃より低く、好ましくは40℃より低  
く維持される。通常無水四塩化チタンをゆっくりした速  
度で冷水へ添加する。広い濃度範囲の四塩化チタンをこ  
の方法により得ることができる。

【0009】用いられる四塩化チタンの水溶液は広い範  
囲の濃度を持つことができるが、好ましくはその溶液は  
 $TiCl_4$ を700～1500g/l、最も好ましくは900～1000  
g/l含有する。次に四塩化チタンの水溶液をアルミニウ

ム及びヒドロキシリイオンの源と混合し、通常水溶液を  
塩基と水酸化アルミニウムとの水溶液をそれに添加する  
ことにより少なくとも部分的に中和する。塩基の上記水  
溶液はヒドロキシリイオンを含有する塩基の水溶液に、  
適当なアルミニウム化合物を溶解することにより製造す  
ることができる。別法として、四塩化チタンの水溶液に  
別個に塩基とアルミニウムイオン源とを添加する。

【0010】アルミニウムイオンとヒドロキシリイオン  
との水溶液は、アルカリ金属水酸化物、好ましくは水酸  
化ナトリウムの水溶液に無水水酸化アルミニウムを溶解  
することにより製造するのが好ましい。アルミニウムイ  
オンとヒドロキシリイオンとを含有する適当な水溶液を  
得る一つの方法は、水酸化ナトリウムの溶液中に無水型  
の水酸化アルミニウムを、重量に基づいて比 $Na_2O : Al_2O_3$   
が3:1～9:1の範囲になるような量で溶解する  
ことである。典型的には製造した時、その溶液は酸化  
物 $Na_2O$ 及び $Al_2O_3$ として表して溶液1リットル当た  
り合計40～60gの水酸化ナトリウムとアルミニウム塩を  
含有する。

【0011】四塩化チタン、アルミニウムイオン、及び  
ヒドロキシリイオンの水性混合物が形成された後の核懸  
濁物を製造するための本発明の方法では、その混合溶液  
は硬化を行う前に少なくとも2、好ましくは少なくとも  
3.5のpHを有する。しかし、もし望むならば、塩基又  
はアルカリの必要な全量をこの段階で添加し、6.5～1  
0.5の範囲のpHを生ずるようにすることができる。

【0012】製造後の水性混合物は、通常70℃より低  
く、好ましくは50℃より低い温度を有し、製造後50℃か  
らその混合物の沸点までの温度に少なくとも15分間、例  
えば30分間維持し、核懸濁物の硬化を行わせる。通常混  
合溶液は、ゆっくりした速度で選択された温度へ上昇さ  
せた後、好ましくは70℃～90℃の範囲の選択された温度  
に維持される。例えば0.5～2℃/分の加熱速度が適切  
であるが、0.75～1.25℃/分の加熱速度を用いるのが好  
ましい。次に核の硬化水性分散物を水で急冷すること  
により冷却し、もし望むならば、洗浄水で希釈する。もし  
必要ならば、分散物を更に塩基又はアルカリを添加して  
処理し、pHを6.5～9.5の値に上昇させ、然る後沈降  
させ、そして製造された核濃厚懸濁物又は分散物を傾瀉  
により分離する。

【0013】本発明の核分散物を用いて、よく知られた  
「硫酸塩法」で用いた時の実質的にアナターゼ型の二酸  
化チタン顔料の製造を行う。核分散物又は懸濁物は、工  
程の加水分解段階で用いてアナターゼ水和二酸化チタン  
を沈澱させ、それを次にか焼してアナターゼ二酸化チタ  
ンを生成させる。本発明の好ましい懸濁物を使用するこ  
とにより、増大した粒径及び改良された顔料特性を有す  
るアナターゼ二酸化チタンを生ずる効果が得られる。

【0014】適当なチタン含有鉱を用いて硫酸チタニル  
溶液を形成することができ、典型的な鉱石はイルメナイ

5

ト又はスラグである。これらの鉱石を濃硫酸で消化し、消化滓を生成させ、それを次に水又は希酸中に溶解し、硫酸チタニル溶液を生成させる。硫酸鉄、硫酸チタニル及び硫酸を他の不純物と共に含む溶液を、通常還元剤で処理し、濾過し、然る後、核懸濁物と混合する。加水分解すべき溶液のチタン含有量（二酸化チタンとして表して）に基づいて $TiO_2$ として0.2%~10%、好ましくは6%までの範囲内の量の核を用いることができる。核懸濁物の量は、溶液中の $TiO_2$ の重量に基づき $TiO_2$ として0.25~2.0重量%であるのが好ましい。核懸濁物を硫酸チタニルの溶液に添加し、次に混合物を、実質的に全ての硫酸チタニルが水和二酸化チタンとして沈澱するまで上昇させた温度、通常その沸点に加熱する。

【0015】沈澱した水和二酸化チタンを、濾過、傾瀉、又は他の慣用的方法により回収し、分離後充分に水で洗浄し、もし必要ならば、小さな濃度の硫酸又は他の適当な薬剤で浸出する。洗浄した沈澱物を、次にアルカリ金属、例えば硫酸カリウム又はアンモニウム化合物、例えば磷酸水素アンモニウムを1回以上少量ずつ添加し、沈澱水和二酸化チタンの $TiO_2$ 含有量に基づいて酸化物として0.2~0.9重量%の量の磷酸アルミニウムの如きアルミニウム化合物で処理する。添加沈澱物を次に脱水し、800℃~1200℃、好ましくは900℃~950℃の温度で1.5~3.0時間焼する。得られた生成物はアナターゼ二酸化チタンであり、それはサンドミル又は流体エネルギーで粉碎した後、一種類以上の水和金属酸化物、又は水和シリカで慣用的やり方で被覆することができる。

【0016】本発明の生成物は、アナターゼ二酸化チタンが好ましい全ての慣用的用途で利用され、それら生成物は優れた白さ及び明るさと共に改良された着色力を有する。結晶粒径が0.20~0.30 $\mu$ の範囲にあり、標準偏差が1.31~1.35である生成物を得ることができ、粒径が0.31~0.33 $\mu$ の範囲にあり、粒径分布（標準偏差）が1.60のものを得ることもできる。生成物は、未粉碎状態で1380~1420の着色力を有し、サンドミルに掛けた後、1470~1500の着色力を有する。5.5~7.5の乾燥明るさを有する生成物が得られている。

【0017】

ルチル%	Z
着色力	O
基調	P

【0021】か焼器から得られたものを、分散剤として0.3%のモノイソプロパノールアミンを用いて700g/lでサンドミルに掛け、次に0.7%の $SiO_2$ 及び1.5%の $Al_2O_3$ で被覆した。0.15%のトリメチロールプロパンを湿潤スラリーに添加し、次にそれを微粉碎し、次の性質を得た。

【表2】

着色力	T
-----	---

6

\*【実施例】本発明を、次の一般的方法を用いた以下に記載する実施例で例示する。

核製造（一般的方法）

Bミリリットルの水にAグラムのNaOHを入れた溶液にCグラムの $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ を添加し、透明になるまで攪拌し、然る後、水で2リットルへ希釈した。この溶液へ更に10秒間に亘りDミリリットルのオキシ塩化チタンの溶液で、Eg/lのチタン及びFg/lの塩化物に相当するものを含む溶液を添加した。次に温度を1℃/分で82℃へ上昇させ、そこで30分間維持した。バッチを2.5リットルの冷水で急冷し、次に5リットルの60℃の水を添加し、pHを7.5に調節した。上澄み液を傾瀉し、Gg/lの $TiO_2$ に相当するものを含む核懸濁物を残し、それを沈澱を開始させるのに用いた。

【0018】顔料製造（一般的方法）

2kgのオーストラリアイルメナイト（プラント粉碎したもの）を91%の硫酸3.4kgで消化し、180℃で1時間加熱した。消化滓を水（4500ml）に溶解し、得られた溶液を鉄薄片を用いて2~3g/lの $Ti_2O_3$ 量に達するまで還元した。溶液は綿状化し、濾過し、然る後、Fe/ $TiO_2$ 比を結晶化によりHへ調節した。 $H_2SO_4$ : $TiO_2$ 比を $H_2SO_4$ を添加することによりIへ調節し、60℃での比重を水を用いてJへ変えた。

【0019】このようにして製造された液体を95℃へ加熱し、核懸濁物を添加した（沈澱可能な $TiO_2$ のK重量%）。水5%（液体体積に基づく）を添加し、懸濁物を沸点まで持って行き、その温度に3時間維持した。

（この期間に入って1時間の時、2回目の水添加（5%）を行なった）。濃度を $TiO_2$ 150g/lへ低下させ、温度を95℃へ持って行き、そこで1時間維持した。スラリーを濾過し、洗浄した（液体体積の水で5回）。得られた泥漿物を、70g/lの $H_2SO_4$ 及び1~2g/lの $Ti_2O_3$ を含有する溶液中に70℃で2時間半浸出した。次に泥漿物を次の薬品で調整した：L%の $K_2SO_4$ 、M%の $Al_2(SO_4)_3$ 、及びN%の $NH_4H_2PO_4$ （全て $TiO_2$ に関する酸化物として言及されている）。

【0020】泥漿物を120℃で炉乾燥し、次に930℃で2時間半焼し、次の性質を得た。

【表1】

乾燥明るさ	Q
平均結晶粒径	R $\mu$
標準偏差	S
基調	U
乾燥明るさ	V
平均粒径	W $\mu$
i. r. 反射率 (2500nm)	X
水必要量 (g/100g $TiO_2$ )	Y

【0022】実施例1~4

表1に記載した量及び他の因子を用いて上記一般的方法を繰り返した。生成物の性質の値も表1に与えられてい

る。実施例2の生成物には被覆は行わなかった。

【表3】

表1				
変数	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
A	73	87.1	87.1	87.1
B	385	435	435	435
C	39	9.75	9.75	9.75
D	180	191	140	191
E	267	251	342	251
F	568	488	688	488
G	38	37.2	43.5	37.2
H	0.53	0.54	0.55	0.54
I	1.87	1.88	1.84	1.86

【0023】

【表4】

表1 (続き)				
変数	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
J	1.617	1.618	1.620	1.615
K	0.35	0.35	0.35	0.35
L	0.23	0.23	0.22	0.23
M	0.22	0.22	0.19	0.22
N	0.21	0.21	0.21	0.21
O	1390	1410	1390	1370
P	青4	青3	青5	青4
Q	6 1/2	-	5 1/2	-
R	0.22	-	0.22	0.27
S	-	-	1.32	1.33
T	1490	-	1500	1490
U	青7	-	青8	青4
V	-	-	10	9
W	-	-	0.31	0.33
X	88% <sup>1</sup>	-	39% <sup>2</sup>	55% <sup>2</sup>
Y	-	-	21.0	21.5
Z	0.7	1.4	2.6	2.4

<sup>1</sup> か焼器から取り出されたもの。

<sup>2</sup> 最終顔料

#### 【0024】実施例5

10m<sup>3</sup>のタンクに0.14m<sup>3</sup>の苛性アルミン酸ナトリウム (260g/lのNaOH及び95g/lのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を入れた。310g/lの水酸化ナトリウム溶液0.47m<sup>3</sup>を添加し、次に3.6m<sup>3</sup>の水を添加し、その後で攪拌を開始した。溶液を適切に攪拌した後、Ti (101g/l) 及びCl (196g/l)を含むTiCl<sub>4</sub>の溶液0.4m<sup>3</sup>を15秒間に亘って添加した。水蒸気を適用して反応混合物を1℃/分で82℃へ加熱し、その温度に更に30分間維持した。次にバッチを5.1m<sup>3</sup>の冷水で冷却し、次に水酸化ナトリウム溶液を用いてpH7.5へ中和した。タンクの内容物をポンプで沈降タンクへ送り、そこで10.2m<sup>3</sup>の急冷用温水を導入した。沈降により26g/lの大きな結晶アナターゼ核を生じた。

【0025】これらのプラント規模で製造された核の一部分を、次の如く硫酸塩法沈殿で用いた。新しいプラント製硫酸塩溶液の試料 (350g/lのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、188g/lの

TiO<sub>2</sub>、及び322g/lのFeSO<sub>4</sub>)を95℃へ加熱し、製造した核0.35% (核TiO<sub>2</sub>/液体TiO<sub>2</sub>基準)を添加した。5% (液体体積に基づく)の水を添加し、懸濁物を沸点まで加熱し、3時間沸騰させた (この期間中1時間で第2回目の水添加 (5%)を行なった)。濃度はTiO<sub>2</sub> 150g/lに低下させ、温度を95℃に調節し、その温度で1時間維持した。スラリーを濾過し、水で洗浄し、一般的方法に従ってパルプを浸出した。次の三つの調整用薬剤の存在下でか焼を行なった: 0.23%のK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.22%のAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、及び0.21%のNH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (全て酸化物としての重量%)。

【0026】回転マッフル炉でか焼 (930℃で2時間半) 後生成した顔料は次の性質を持っていた:

【表5】

ルチル%	0.0%
着色力	1360

	9	10
基調 I)	くすんだ灰色 (Neutra)	*分散剤としてモノイソプロパノールアミンを用いて700g /lでサンドミルに掛け、次に0.7%のSiO <sub>2</sub> 及び1.5%のAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> で被覆した。0.15%のトリメチロールプロパンを湿潤スラリーへ添加し、次にそれを流体エネルギーミルに掛け、次の性質を得た：
乾燥明るさ	9.5	
平均結晶粒径	0.21 $\mu$	
【0027】935℃で2時間半が焼した顔料の試料は、結晶粒径が0.25 $\mu$ のルチルを0.6%含んでいた。それを*		
	着色力	1460
	基調	青5
	i.r.反射率(2500nm)	33%
	コントラスト比【ソブラル(Sobral) P470】	91.9(20m <sup>2</sup> /l)
	黒色上での反射【ソブラルP470】	84.1(20m <sup>2</sup> /l)
		【表6】

## 【0028】実施例6

次に記載する種々の二酸化チタン生成物を用いて一連の※

※日焼け止めクリームを製造した。

【表7】

TiO<sub>2</sub> 生成物 特性

AA	約11.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 及び4.5SiO <sub>2</sub> で被覆された針状結晶20nm×100nmのルチルTiO <sub>2</sub> 。
BB	球状結晶粒径150nmの未被覆アナターゼ。
CC	球状結晶粒径200nmの未被覆ルチル。
DD	ここに記載した方法により製造された球状結晶粒径250nmの未被覆アナターゼ。

【0029】これらのTiO<sub>2</sub>生成物を夫々5%及び10%の水準で、TiO<sub>2</sub>生成物を含まない或る日焼け止めクリームと一緒に、次の如く日焼け止めクリーム中に配合した：

【表8】

日焼け止め クリーム番号	TiO <sub>2</sub> 生成物	%
1	AA	5
2	AA	10
3	BB	5
4	BB	10
5	CC	5
6	CC	10
7	DD	5
8	DD	10
9	なし	なし

★リームの一般的配合を下に記載する。配合物は、TiO<sub>2</sub>生成物10重量%含む日焼け止めクリームのために比例的に調節した。TiO<sub>2</sub>生成物の各試料を、鉱油とカプリリン/カプリントリグリセリド(MOTG)との1:1混合物及び有機分散剤の中に40重量%分散物として用いた。配合物中に与えられた量は40%分散物の重量である。例えば、40%分散物の12.50重量部は日焼け止めクリームの重量に基づいて5重量%のTiO<sub>2</sub>生成物を含んでいる。

30 【表9】

【0030】TiO<sub>2</sub>生成物5重量%含む日焼け止めク★5%日焼け止めクリームのための配合物

相A	重量%
ステアリン酸	2.00
グリコマル(Glycomul) S【スパン(Span) 60】(ソルビタンステアレート)	2.50
グリコスパース(Glycosperse) S20【トウィーン(Tween) 60】(ポリソルベート60)	3.50
テジンアシド(Teginacid) H【グリセリルステアレート【及びセテス(Ceteth) 20】	7.50

## 【0031】

【表10】

5%日焼け止めクリームのための配合物(続き)

相A	重量%
エマルゲイター(Emulgator) E2155	2.50

11	12
アンタロン(Antaron) V-220 (PVP・エイコセン共重合体)	2.00
ジメチコン(Dimethicone) 200/350 (ダウ・コーニング社)	0.50
TiO <sub>2</sub> 生成物分散物	12.50
鉱油/トリグリセリド (MOTG) 1:1 追加量	3.50
<u>相B</u>	<u>重量%</u>
脱イオン水	53.89
トリエタノールアミン	0.35
カルボポール(Carbopol) 951 (2%溶液) [カルボマー	
(Carbomer) 951]	7.00
<u>相C</u>	<u>重量%</u>
プロピレングリコール	2.00
ニバスタット(Nipastat) (4-ヒドロキシ安息香酸のアルキル	
エステル)	0.15
ソルビン酸	0.10
ブロンボル(Bronopol) (2-ブromo-2-ニトロプロパン-1,3-	
プロパンジオール)	0.01

## 【0032】製造法

- ・ 相A及びBを別々に80℃へ加熱
- ・ ゆっくり攪拌しながら相Aを相Bへ添加する
- ・ 攪拌しながら冷却を開始し、55℃で滑らかで光沢が 20

でるまで、約1分間乳化する

- ・ 攪拌しながら45℃へ冷却し、保存剤を添加する
- ・ 35℃へ攪拌冷却する。

【0033】日焼け止めクリームを、次の如くそれらの赤外線反射能力(IIRC)を決定するため試験した。日焼け止めクリーム4mg/cm<sup>2</sup>を黒色ガラス板上に一方 30

向に均一に塗り広げた。次に一定の温度及び相対湿度の条件(22℃及び65℃)で測定を行なった。反射された光の測定は、レベク(Leveque)、ペールマン(Poelman)、ル・ガル(Le Gall)及びデ・リーガル(De Rigal)によりDermatologica 1985, 170, 12に記載されたものと同じであった。

【0034】反射されたIRの量を最初未被覆板で測定し(Q<sub>0</sub>)、次に日焼け止めクリームで被覆した板に対して測定した(Q)。得られた値を任意単位で表し、未被覆黒色板で得られた最小値(Q<sub>0</sub>)を基準として考えた。各配合物について25回の測定を行なった。25回の測定の平均値に相当する結果をIIRCとして表した。

【表11】

日焼け止めクリーム	IIRC
1	2.02±0.23
2	2.05±0.14
3	2.50±0.58
4	2.44±0.24
5	2.87±0.64
6	4.33±0.97
7	2.87±0.64
8	4.73±0.97
9	1.48±0.13

【0035】IIRC値が1より大きい場合、試験した 50

全ての生成物はIR放射線を反射した。日焼け止めクリーム8及び6は最もよい反射力を示した。これらの条件下での研究から、次のことが仮定された：

- 1 < IIRC < 2の時、10~20%のIRが反射される。
- 2 < IIRC < 3の時、20~30%のIRが反射される。
- 3 < IIRC < 5の時、30~50%のIRが反射される。
- 5 < IIRC < 10の時、50~100%のIRが反射される。

従って、5%の大きな結晶アナターゼを含む日焼け止めクリーム配合物は赤外線を約20~30%反射し、10%の大きな結晶アナターゼを含むものは赤外線を30~50%反射する。

【0036】TiO<sub>2</sub>が微細な結晶又は大きな結晶であろうと、球状又は針状であろうと、ルチル又はアナターゼであろうと、それらには無関係にTiO<sub>2</sub>生成物を含む日焼け止めクリームは全て、少なくとも10~20%の赤外線を反射することに注意することは重要である。しかし、TiO<sub>2</sub>の結晶粒径が増大すると、IR減衰は増大する。以前の結果は、TiO<sub>2</sub>が約20~100nmの微細な結晶粒径の場合、紫外線を非常によく散乱し、約200nmの顔料結晶粒径の場合、可視光線をよく散乱することを示していたが、今度は約250nmの大きな結晶粒径は赤外線をよく散乱することを示している。

【0037】紫外線を減衰させるTiO<sub>2</sub>含有日焼け止めクリームの効果は、配合成分及び製造方法に大きく依存することも判明している。従って、同様な効果をIR放射線の減衰と共に見ることができ、大きな結晶アナターゼに対し最適にされた日焼け止めクリーム配合物はIR放射線に対し更によい保護を与えることができるであろうと考えられる。赤外線反射性TiO<sub>2</sub>は、日焼け止めクリーム及び日常のモイスタライザー(moisturiser)、ファンデーションクリーム、口紅、及び他の着色化粧品の如き他の化粧品に用いるのに適しているであろう。



フロントページの続き

(72)発明者 アイアン ジョージ ドブソン  
イギリス国ノース ヨークシャー, ノーサ  
ラートン, プラムーア, ハンブルトン ビ  
ュー (番地なし)

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)8月3日

【公開番号】特開平5-246717

【公開日】平成5年(1993)9月24日

【年通号数】公開特許公報5-2468

【出願番号】特願平3-205242

【国際特許分類第6版】

C01G 23/00

23/053

【FI】

C01G 23/00 Z

23/053

【手続補正書】

【提出日】平成10年6月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 四塩化チタン、アルミニウムイオン及びヒドロキシルイオンの水性混合物を形成し、その混合物を50℃から混合物の沸点までの温度で硬化し、混合物を冷却し、もし必要ならば、混合物のpHを6.5～10.5の範囲の値に調節することからなる核懸濁物の製造方法。

【請求項2】 水性混合物を、四塩化炭素の溶液と、塩基及び水酸化アルミニウムの溶液と混合することにより製造する請求項1記載の方法。

【請求項3】 四塩化チタンの溶液が、700～1500g/lのTiCl<sub>4</sub>を含有する水溶液である請求項2記載の方法。

【請求項4】 形成後、硬化前の水性混合物が少なくとも2のpHを有する請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 硬化前の水性混合物に、6.5～10.5の範囲の値にpHを上昇させる量の塩基を添加する請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 製造後で硬化前の水性混合物が70℃より低い温度を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

り低い温度を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】 水性混合物が、50℃からその水性混合物の沸点までの硬化温度に少なくとも15分間維持することにより硬化される請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 水性混合物の温度を、ゆっくりした速度で硬化温度へ上昇させる請求項7記載の方法。

【請求項9】 温度を上昇させる速度が0.5～2℃/分である請求項8記載の方法。

【請求項10】 硫酸チタニルの水溶液を形成し、前記溶液を請求項1～9のいずれか1項に記載の方法により製造された核分散物の存在下で加熱し、水和アナターゼ二酸化チタンを沈澱させ、前記沈澱させた水和アナターゼ二酸化チタンをか焼し、顔料状のアナターゼ二酸化チタンを生成させることからなるアナターゼ二酸化チタン顔料の製法。

【請求項11】 核分散物の量が、硫酸チタニルの溶液の二酸化チタン含有量に基づいてTiO<sub>2</sub>として0.2%～10%の範囲の核を与えるような量である請求項10記載の方法。

【請求項12】 少なくとも90重量%のアナターゼ二酸化チタンの粒子が0.20～0.30μmの範囲の結晶粒径及び1.31～1.35の標準偏差を有するアナターゼ二酸化チタン。